

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

SEMICONDUCTOR DEVICE

Patent Number: JP55011329
Publication date: 1980-01-26
Inventor(s): YAMAZAKI SHUNPEI
Applicant(s):: YAMAZAKI SHUNPEI
Requested Patent: ■ JP55011329
Application Number: JP19780083467 19780708
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L31/10 ; H01L29/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To make it possible to vary energy band continuously, by providing a non-single crystal semiconductor containing an additive capable of varying energy band, on a non-single crystal semiconductor having one conducting type.

CONSTITUTION:Amorphous or polycrystalline non-single crystal film is formed on a semiconductor or insulator by using a material which becomes a semiconductor, such as silicon, silane, dichlorosilane, and other silified gas. Next, on top of this is formed a non-single crystal film consisting of silicon to which hydrogen, heavy hydrogen, or a halogen compound such as of chlorine. These substances bond with the unpaired bonding hands of silicon and suppress the occurrence of re-bonding center and perform neutralization electrically. Further, carbon, nitrogen and oxygen are equally dispersed and added to the semiconductor. As a result, there is no specific boundary level, and the energy band assumes continuity or smooth discontinuity. For semiconductor material, germanium, silicon carbide, or compound semiconductor, besides silicon, may be used.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—11329

⑬ Int. Cl.³
H 01 L 31/10
29/00

識別記号

庁内整理番号
6655—5F
7514—5F

⑭ 公開 昭和55年(1980)1月26日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 半導体装置

東京都世田谷区北烏山7—21—
21

⑯ 特 願 昭53—83467

⑰ 出 願 人 山崎舜平

⑱ 出 願 昭53(1978)7月8日

東京都世田谷区北烏山7—21—2
1

⑲ 発 明 者 山崎舜平

明 細 書

1 発明の名称

半導体装置

2 特許請求の範囲

1 一導電型を有するアモルファスまたは多結晶の半導体上には、該半導体を構成する半導体材料に少くともエネルギーバンドを変更しうる添加物を添加した同一または異種導電型を有するアモルファスまたは多結晶の半導体板が設けられたことを特徴とする半導体装置。

2 特許請求の範囲第1項において、半導体は珪素、ゲルマニウムまたは炭化珪素よりなり、かつ添加物は炭素、窒素、または酸素よりなることを特徴とする半導体装置。

3 特許請求の範囲第1項において、異なるエネルギーバンドを有する同種または異種導電型を有する境界またはその近傍に光照射をすることにより光起電力を発生せしめることを特徴とする半導体装置。

3 発明の詳細な説明

本発明は一導電型を有する非単結晶、即ちアモルファスまたは多結晶の半導体上に、この半導体を構成する半導体材料に少くともエネルギーバンドを変更しうる添加物を添加した同一または異種導電型を有するアモルファスまたは多結晶の如き非単結晶の半導体を設けることに関する。

本発明は珪素、ゲルマニウム、炭化珪素の如きアモルファスまたは多結晶の半導体と、炭素、窒素または酸素を添加物として、半導体中に十分均等に分散させて添加した同一結晶構造の半導体を設け異なるエネルギーギャップを有する半導体を互いに隣接させたこの境界またはその近傍におけるエネルギーバンドの遷移を連続的に行なわしめることに関する。さらにこの境界またはその近傍にてPNまたはPINの接合部を設け、この接合部に光照射をすることにより、光起電力を発生せしめることに関する。

従来、異なるエネルギーバンドを有する半導体の境界を互いに接せしめた場合その境界で

はいわゆるヘテロ接合 (hetero-junction) を成していた、例えば、GaPとGaAsとを接合させた場合、ともにそれらは単結晶であるためこの2つのエネルギーギャップ (以下 E_g という) の界面には第1図に見られる如く不整合段階型ヘテロ接合が出来てしまった。不整合のため他の例えば $Ga_{0.9}Al_{0.1}As(1)$, $GaAs(2)$ の接合にはノッチ(3)、飛び(4)に加えて界面単位(5)が発生し、この界面単位 (Interface statesともいう) (以下 N_s という) のためにこの接合部で電子またはホールのキャリアがこの N_s を介して再結合を来して消滅してしまった。

その結果、キャリアのライフタイムを減少させ、さらにこの接合を用いて特定の作用例えば光起電力を発生せしめようとした場合、光起された電荷が光起電力を発生する前に消滅してしまうという大きな欠点があった。さらにまたは半導体のPN接合ダイオードの特性を得んとしてしまった場合逆方向対性の耐圧が弱くソフトダイオードになってしまった。第1図(A)はN-

p接合の場合であるが、N-N接合である(B)図においてはスパイク(6)が N_s (7)に加えて発生し、電子の移動をさまたげてしまう大きな欠点があった。本発明はかかるノッチ、飛び、スパイクの発生を防止する。即ち、この接合部においてエネルギーバンドが連続的に変化せしめることを大きな目的とする。さらにこれまでヘテロ接合が必然的に界面での結晶格子不整合のために存在していた不対結合手、結晶欠陥に起因する N_s の発生を本発明は除去またはきわめて少くせしめたことを特徴とする。かかる構造即ち連続的な接合をエネルギーバンド的な観点において有していることによりこのエネルギーバンドの差を利用する新しい半導体装置への展開がきわめて飛躍的に可能になった。

以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

一導電型を有する珪素、ゲルマニウム、炭化珪素の如きアモルファス (純粋のアモルファスまたは5~100Åのショートレンジオーダーでの多結晶) または多結晶構造を有する半導体

(以下これらを総称して非単結晶半導体という) またはこれに炭素、酸素または窒素などを均等に分散して添加せしめることを本発明の基礎とする。また本発明における均等な分散とは添加物の物理的な波長が互いに局部的に相互作用を生ぜしめる方向になることをいう。

金属、半導体または絶縁体さらにまたはガラスまたはセラミックの如き絶縁体上に金属膜等の一部または全部に被膜化させた複合の基板上に被膜を構成させた時、半導体となる材料、例えば珪素をシラン、ジクロールシランその他の珪化物気体を用いて被膜として形成せしめる。このため石英等の耐熱ガラスまたはステンレスの反応炉の入口側にシラン、ジクロールシランの如き珪化物気体と水素または塩化水素の如きキャリアガスと、さらにリン、ヒ素、ボロンの如き半導体中で導電性を決める不純物をフォスフィン、アルシン、ジボランにより導入できるようにした。加えてメタン、アンモニア、酸素、炭化物、窒化物、硫化物気体を混入できるように

した。また排気は真空ポンプを用い、反応炉内を0.001 torrまで真空引きができるようにした。反応炉内に基板をサセプターにて保持して入れ、反応炉を0.1~10 torrに真空引きをし、その基板に対し1~50 MHzの高周波加熱またはそれと輻射加熱とを併用し、加えさらに反応性気体を励起または分解した。これら反応性気体は基板上に被膜となって形成される。この際この被膜は基板の温度により室温~500℃まではアモルファスが、また350℃~900℃では多結晶構造となった。基板が単結晶を有したその上の被膜が900℃以上ではエピタキシャル成長される場合は単結晶になるが、実験的にこれらの単結晶半導体が発明の構造を有することは不可能であった。本発明は非単結晶の被膜を用いることを第1の特徴としている。この非単結晶被膜に対し、リン、ヒ素の如き半導体中で、N型導電型を呈する不純物を 10^{14} ~ 10^{22} cm⁻³ の濃度でフォスフィン (PH₃)、アルシン (AsH₃) を利用して混入させると、いわゆるN型半導体を作られる。ま

た他方、ジボラン (B_2H_6) を同様の濃度用いて添加すると、P型の半導体になる。さらにこれらの不純物を全く添加しないと、真性または接合のバックグラウンドレベルの不純物の混入によるいわゆる実質的に真性の半導体になった。この非単結晶被膜には半導体を構成する材料いわゆる珪素以外に水素、重水素または塩素の如きハロゲン化物が0.2~200%の濃度で添加されている。

これらは珪素の不對結合手と結合して再結合中心の発生を抑止し、電気的に中和(不活性)作用を有する。この水素またはハロゲン化物の半導体膜の形成と同時にまたは被膜形成後の添加は本発明を工業的に実用化するためのきわめて重要な要素であった。これら不純物の添加は電気的に反応性気体を活性化と同時に添加される水素またはハロゲン化物を活性化することにより成就する方法を本発明では用いた。さらに本発明の実施例においては、炭素、窒素、酸素を均等に分散して半導体中に添加した。炭素

は CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 を用いた。窒素はアンモニア (NH_3)、ヒドラジン (N_2H_4) を、また酸素は H_2O 、または O_2 とした。これら混合物としては N_2 、 NO 、 CO_2 、 CH_3OH その他のアルコール類、 CO_2 、 CO 等を水素または塩素のキャリアガスを用いた反応炉内に導入して添加物を窒素と酸素または炭素と酸素というように2種以上添加してもよい。酸素、窒素等を単結晶の半導体被膜形成後、あとから添加しようとする、酸化珪素 ($E_g=8eV$) または窒化珪素 ($E_g=5.5eV$) になってしまい、絶縁物でしかなかった。しかしこれらの添加物を珪素被膜作製と同時に電気的、または電気と熱とを併用して実施することにより添加すると、これらの添加物の化学量論比に応じて半導体は1.1eVから3eV (SiC)、5.5eV (Si_3N_4)、8eV (SiO_2) の中間の値を得ることができた。この被膜の E_g はフォトルミネセンスまたは光励起法により測定した。

この E_g は2つの半導体において共に非単結晶構造を有しているため、界面のみにヘテロ接合

にある如き特定の N_s が存在することがなく、さらにエネルギーバンドは伝導帯、価電子帯ともにある独立階段的な連続性を、またはなめらかな連続性を有して形成させることができた。

この異なる接合部での E_g の変化の程度は、被膜形成速度0.1~10Å/分と調節し、加えて添加物のトープ量をON/OFFに調整または連続的に段階を追って調整することにより成就した。しかし重要なことは、この異なる E_g の境界またはその近傍においては、製造方法にも起因するが、単結晶半導体のヘテロ接合にみられる格子不整等による N_s は発生せず、また E_g のエッジである伝導帯または価電子帯にはノッチ、スベイク等は存在しなかった。または実質的に存在しないことが判明した。これは E_g を化学量論比に従って決めていることによるものと推察される。以上は説正CVD(化学蒸着)法またはグロー放電法を用いた実施例であるが、半導体の表面のごく近傍のエネルギーバンドを変更せしめようとする場合は、イオン注入法を用いて酸素、窒素または

炭素を半導体中に $10^{15} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 例えば 10^{17} cm^{-3} の濃度で100~400KeVの加速により打ちこみ注入すると500~1500Åの深さにガラス分布に従った連続的な E_g を有する半導体の接合を得ることができた。

本発明において異なる E_g を有せしめる2つの半導体の一方が、純粋の半導体であって他方が添加物の加えられた半導体のみである必要はない。いずれにおいても同種の添加物とその量を変えて例えば一方が $10^{15} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 他方が0.01~30%といったように添加されていれば、本発明を実施させることができる。さらにまた一方は炭素を $10^{15} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 例えば5~10%、他方は窒素または酸素を $10^{15} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 例えば5~10%と添加物の種類を変えて行なえばよいことはいうまでもない。以上の理論および実施方法およびその結果より明らかな如く、本発明は半導体の動作にきわめて重要な接合部またはその近傍で異なる E_g の材料を接合することにより発生する低エネルギー電子であるノッチ、スベイク

タ等と界面固有の N_s とを排除し、いわゆる異なる格子材料の材料を接合することによって本質的に格子不整合を排除したことにある。このため、格子不整合を排除した非単結晶構造の半導体であることが本発明の重要な要旨である。かかる非単結晶構造であって、かつ再結合中心を水素またはハロゲンにより中和したため、化学量論比に応じてエネルギーギャップを連続的に変えるいわゆる連続接合を有する半導体装置を完成させることができた。

第2図はかかる場合の E_g を変えた実施例である。(A)は接合部が境界となり(11)はN型でW(WIDE) E_g (広いエネルギーギャップ)、(13)はN(NARROW) E_g (せまいエネルギーギャップ)のP型である。(B)は同様のP型導電型であって、(11)がW- E_g でありまた(14)はN- E_g である。さらにまた(C)は同様であって、P型の導電型である。(D)はNP接合である。(E)はなめらかなNP接合を構成している。(F)は階段的なNP接合を構成している。

のみであった。(B)は PI_1I_2N 構造を有している。やはり $E_g(25)$ は $0.4\mu m$ の波長に合わせてある。また $E_g(28)$ は $1.1eV$ の珪素とした。半導体(26)、(27)は光に真性または実質的に真性であり、ともに添加物は(27)に比べて(26)を増やしたのみである。(27)は珪素を1~5%、(26)は3~10%、(25)は5~30%の原子濃度添加することにより実施した。

以上の説明においては、2つの半導体即ち異なる導電型の半導体であってかつ異なるエネルギーバンド構造であることを特色として記載した。しかし同一導電型即ち一定のPまたはN型の不純物濃度であって、かつ E_g が変化するが E_g が連続的または階段的に変化する半導体であっても本発明の主張するところである。特に第3図(A)または(B)は表面より内部に E_g を連続的に変化せしめ、加えてPNPN接合または PI_1I_2N ($E_{gI_1} > E_{gI_2}$)の構造を実質的に(C)の如くを有せしめてもよいことはいうまでもない。光電気変換効率は(A)より5%程度減少はしたが、作製が容易

第3図は1つの半導体中に2つの接合を有せる(W-L-W)のNPNトランジスタである。LのP型構成で、電荷の E_g により決められた再結合を修正させることができる。(B)はL-W-LのPNPトランジスタである。(C)はL-W-LのNIP構成であり、(D)はW-W-LのPN構成である。これはW値により光を照射せしめるいわゆるフォトセルまたは太陽電池に対して高効率(15~30%)の変換効率を期待できる。(E)はW-W-LのNPN、(F)はL-W-WのPNPトランジスタである。

第4図は特にフォトセルまたは太陽電池に対して有効な構造である。(A)はNPNPであり、 $E_g(21) > E_g(22) > E_g(23)$ 、 $E_g(24)$ とW-N構造の4層構造である。 $E_g(21)$ は波長で $0.4\mu m$ になるように選ばれており、また $E_g(24)$ は珪素の $1.1eV$ である。半導体(22)、(23)の厚さは $0.1\sim 1\mu m$ であり、キャリアの拡散長に比べて十分短くしてある。かかる構造により光電気変換効率を25~30%と変更でき、また100%に減少した。

であるという特徴を有する。

この添加物は、その応用の目的により第2図~第4図において決定すればよい。しかしそれらは本発明をさらに工業的に普及せしめるための手段にすぎない。

本発明においては、半導体材料として珪素、ゲルマニウム、炭化珪素を用いた。しかしその他のいわゆるGaAs、GaAlP、GaP等の化合物半導体をあててもよいことはいうまでもない。加えて太陽電池等フォト・センシティブ・デバイスにおける反射防止膜は $\lambda/4$ であって n (n は半導体の屈折率)によるが、それは添加物の量をさらに十分多くして、低級酸化珪素、低級酸化珪素(SiO_2 または SiO_x)の絶縁体として用いてもよいことはいうまでもない。

以上の説明より明らかな如く、本発明は実施例において珪素を中心とした半導体を示した。しかし本発明は単に珪素に限定されることなく、ゲルマニウム、炭化珪素等であってもその応用半導体装置に従って E_g の濃度を制御を成就す

ることになり、さらにこれを実用化するため
 N_a を中和する水素、または塩素の如きハロゲン
 化合物が $0.1 \sim 200$ 多の濃度に添加された非単結晶
 半導体に基礎材料として用いたこと、これに炭
 素、塩素、炭素等の添加物を化学量論的 10^{18}
 $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の範囲例えば炭素を $0.1 \sim 80$ 多、塩素を
 $0.01 \sim 10$ 多、さらに窒素を $10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と階段
 的または連続的に変化調節して添加したこと、
 このため異なる E_g を有する半導体が隣接しても
 その界面には格子不整等による N_a の発生を抑止
 できた。さらにP型、N型、I型の導電型およ
 びその伝導度を不純物の種類およびその量を調
 整して添加することにより成就したこと、加え
 てこれら半導体装置を多量生産可能であり、か
 つ連続生産の可能なグロー放電または減圧化学
 蒸着(CVD)を用いて作製したことにある。そ
 の結果1つの半導体の厚さを $0.01 \mu \sim 10 \mu$ の範
 囲で自由に制御可能であり、PまたはN型の不
 純物も $10^{14} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の濃度の範囲で制御可能で
 あり、PN接合、PI接合、NI接合またはPNP、PIN

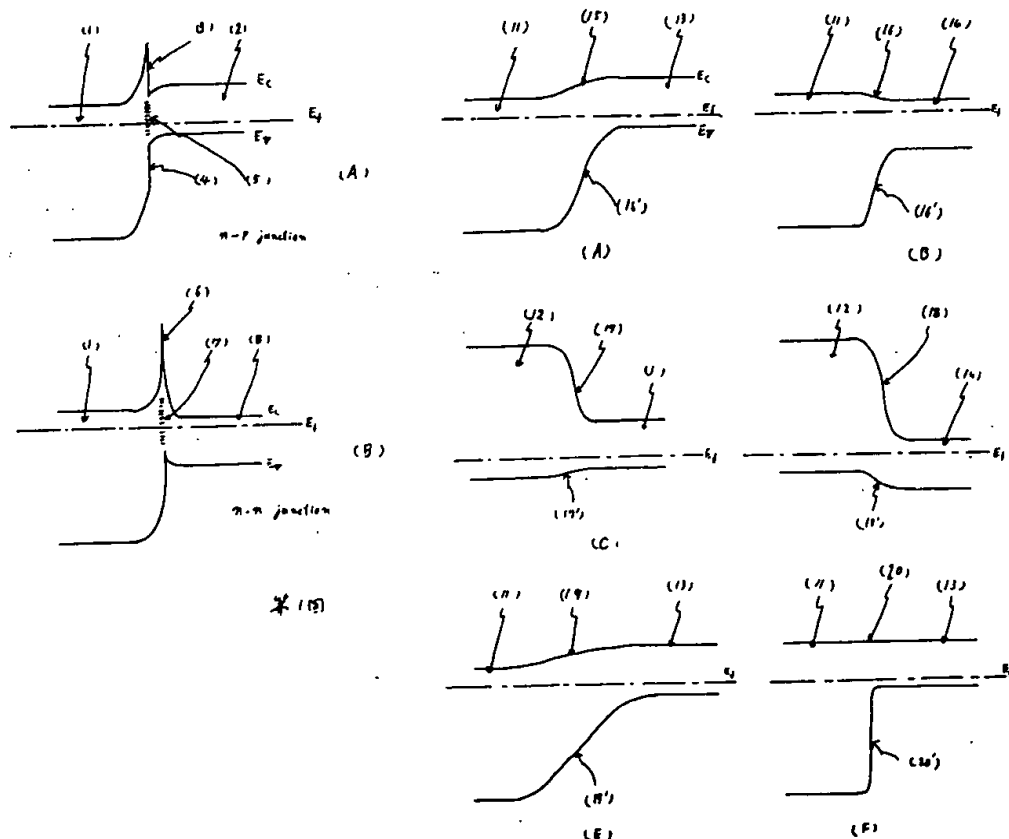
等の多層接合が容易に作製できることがわかつ
 た。加えて大量生産が同一反応炉で連続的に実
 施できる等、工業的に全く新しい分野への道が
 開けたという大きな特徴を有する。

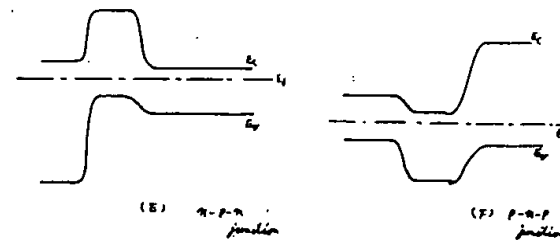
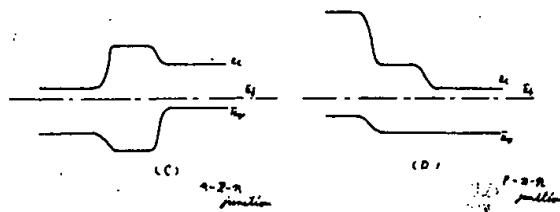
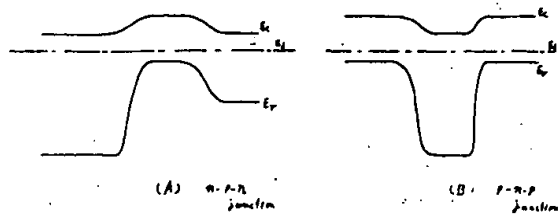
4. 図面の簡単な説明

第1図は従来のヘテロ接合のエネルギーバン
 ド図を示す第2図～第4図は本発明の実施例を
 示す。

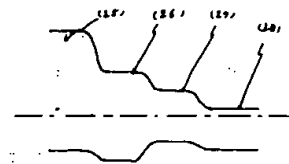
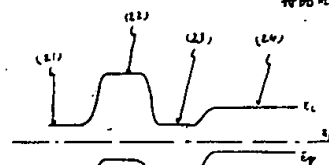
特許出願人

山崎 昇 平





第3回



p-n-p-n junction (B')



第4回

p-n-p-n-p-n